

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

0660905

モーター



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 8月10日

出願番号

Application Number:

特願2000-242639

出願人

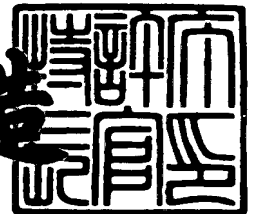
Applicant(s):

株式会社ニコン

2001年 4月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3033557

【書類名】 特許願

【整理番号】 00-00480

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C03B 20/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン
内

【氏名】 藤原 誠志

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン
内

【氏名】 小峯 典男

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン
内

【氏名】 神保 宏樹

【特許出願人】

【識別番号】 000004112

【氏名又は名称】 株式会社ニコン

【代理人】

【識別番号】 100104776

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐野 弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053246

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9605782
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 合成石英ガラスの成形方法及び合成石英ガラス

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

グラファイト製成形容器内に合成石英バルクを収容し、高温条件のもとで、押圧部材により前記合成石英バルクを押圧して、前記グラファイト製成形容器と前記押圧部材とで形成される空間形状に適合した形状の合成石英ガラスを成形する方法において、

前記合成石英バルクに面している前記グラファイト製成形容器の内面及び前記押圧部材の前記合成石英バルクに相対している面に、応力を緩和しかつ前記合成石英バルクの変質を抑えるためのカーボン繊維からなる板状のフェルト材を配置し、

前記グラファイト製成形容器及び前記フェルト材には、純化处理したものをを用いたことを特徴とする合成石英ガラスの成形方法。

【請求項 2】

請求項 1 記載の合成石英ガラスの成形方法において、前記グラファイト製成形容器及び前記フェルト材には、灰分が 1 0 p p m 以下のものをを用いたことを特徴とする合成石英ガラスの成形方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の合成石英ガラスの成形方法において、前記グラファイト製成形容器の表面に β -SiC をコーティングすることを特徴とする合成石英ガラス成形方法。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 の何れか一つに記載の合成石英ガラスの成形方法において、前記グラファイト製成形容器の開孔率が 1 0 % 以下であることを特徴とする合成石英ガラスの成形方法。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 の何れか一つに記載の合成石英ガラスの成形方法において、成形時の雰囲気が大気圧以上の不活性ガス雰囲気中であることを特徴とする合成石

英ガラスの成形方法。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 の何れか一つに記載の合成石英ガラスの成形法において、成形時の処理温度が 1750°C ～ 1850°C で、処理時間が 10 分～60 分であることを特徴とする合成石英ガラスの成形方法。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 の何れか一つに記載の合成石英ガラスの成形方法により得られた合成石英ガラスであって、 250nm 以下の波長領域でその部材中の光を透過させる軸と垂直方向の透過率の変動幅が部材の厚さ 1cm 当たり $\pm 1\%$ 以内で、紫外光～真空紫外光露光装置用であることを特徴とする合成石英ガラス。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 の何れか一つに記載の合成石英ガラスの成形方法により得られた合成石英ガラスであって、 157.6nm の波長でその部材中の光を透過させる軸と垂直方向の透過率の変動幅が部材の厚さ $1/4$ インチ当たり $\pm 0.5\%$ 以内で、真空紫外光露光装置用であることを特徴とする合成石英ガラス。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の合成石英ガラスにおいて、その部材中にフッ素が含有され、かつ OH 基が 1ppm 以下で、真空紫外光露光装置用であることを特徴とする合成石英ガラス。

【請求項 10】

請求項 7 乃至 9 の何れか一つに記載の合成石英ガラスにおいて、その部材中に含有される金属不純物量が総量で 50ppb 以下で、紫外光～真空紫外光露光装置用であることを特徴とする合成石英ガラス。

【請求項 11】

請求項 8 乃至 10 の何れか一つに記載の合成石英ガラスにおいて、その部材中に含有されるフッ素濃度のふれ幅が $0.5\text{wt.}\%$ 以下で、紫外光～真空紫外光露光装置用であることを特徴とする合成石英ガラス。

【請求項 12】

請求項 7 乃至 11 の何れか一つに記載の合成石英ガラスが、露光装置用レンズ

部材あるいはフォトマスク部材で、紫外光～真空紫外光露光装置用であることを特徴とする合成石英ガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、合成石英バルクを加熱・押圧することにより所望の形状の合成石英ガラスに成形する方法及び、この方法により成形された合成石英ガラスに関するものである。

【0002】

特に、この発明は四塩化ケイ素、シラン、有機ケイ素等のケイ素化合物を原料として製造される合成石英バルクや、更にGe, Ti, B, F, Al等の屈折率を変化させる成分を添加した合成石英バルクを押圧成形して、例えばレチクル（フォトマスク）基板や結像光学系等の光学部材に適する合成石英ガラスを所望の形状に成形する方法及び合成石英ガラスに関するものである。

【0003】

【従来の技術】

従来からIC, LSI等の集積回路パターン転写には、主に縮小投影露光装置（又は光リソグラフィ装置）が用いられている。この装置に用いられる投影光学系には、集積回路の高集積化に伴って広い露光領域と、その露光領域全体に渡るより高い解像力が要求されている。この投影光学系の解像力の向上については、露光波長をより短くするか、あるいは投影光学系の開口数（NA）を大きくすることが考えられる。

【0004】

露光波長については、g線（436nm）からi線（365nm）、更には、KrF（248nm）エキシマレーザやArF（193nm）エキシマレーザへと短波長化が進められている。また、更に集積回路の高集積化を進めるに当たって、現在、F₂（157nm）エキシマレーザ、X線、電子線を光源に用いる方法が検討されている。この中で、これまでの設計思想を生かして作製することが可能なF₂エキシマレーザを用いた縮小投影露光装置が、にわかに脚光を浴びて

きている。

【0005】

一般に、i線より長波長の光源を用いた縮小投影露光装置の照明光学系あるいは投影光学系の光学部材として用いられる光学ガラスは、i線よりも短い波長領域では光透過率が急激に低下し、特に250nm以下の波長領域ではほとんどの光学ガラスで透過しなくなってしまう。

【0006】

そのため、エキシマレーザを光源とした縮小投影露光装置の光学系を構成するレンズの材料には、合成石英ガラス、又は、フッ化カルシウム若しくはフッ化バリウム等のフッ化物単結晶が使用可能である。これらの材料はエキシマレーザの結像光学系で色収差補正を行う上で不可欠な材料である。

【0007】

縮小投影露光装置では、ウェハー上に回路を焼き付けるためのもう一つの重要な要素としてレチクルが挙げられる。このレチクルに用いられる材料としては、エキシマレーザ耐久性等の透過特性はもとより、基板の発熱による熱膨張が大きな問題になるため、耐久性が良好で、尚かつ熱膨張係数の小さい、直接法で合成された石英ガラスが用いられている。

【0008】

この直接法と呼ばれる合成石英ガラスの製造方法は、合成石英ガラス製バーナにて支燃性ガス（一般に酸素ガス）及び可燃性ガス（水素ガス或いは天然ガス）を混合・燃焼させ、前記バーナの中心部から原料ガスとして高純度の四塩化ケイ素ガスをキャリアガス（通常酸素ガス）で希釈して噴出させ、原料ガスを周囲の酸素ガス及び水素ガスの燃焼により生成する水と反応（加水分解反応）させて合成石英ガラス微粒子を発生させ、その合成石英ガラス微粒子をバーナ下方にあり、回転、揺動及び引き下げ運動を行っている不透明合成石英ガラス板等からなるターゲット上に推積させ、同時に酸素ガス及び水素ガスの燃焼熱により熔融・ガラス化して合成石英ガラスインゴットを得る方法である。この方法によると、比較的大きな径の合成石英ガラスインゴットを得易いため、そのインゴットから切り出したブロックの成形により所望の形状、大きさのレチクル材を得ていた。

【 0 0 0 9 】

あるいは、光ファイバーの製造法に用いられる技術として、多孔質石英ガラス母材を雰囲気加熱処理にて透明化するVAD(vapor-phase axial deposition)法にてロッド状の石英ガラスを得た後、グラファイト製成形容器などで熱成形してレチクル用の素材を得る方法もある。

【 0 0 1 0 】

合成石英ガラスの成形方法としては、グラファイト製成形容器内で、絶対圧が0.1 Torr以上大気圧以下のヘリウムガス雰囲気下で、1700℃以上の温度のもとで加熱押圧成形し、次いで1100～1300℃まで急冷する成形方法が特開昭56-129621号公報に開示されている。また、グラファイト製成形容器が2分割以上の縦型構造である成形方法が特開昭57-67031号公報に開示されている。更に、合成石英ガラスと成形容器の熱膨張率差に起因する応力を緩和する構造を有するグラファイト製成形容器を用いて1600～1700℃で成形する方法が特公平4-54626号公報に開示されている。

【 0 0 1 1 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、① 合成石英ガラスをグラファイト製成形容器にて、加熱押圧成形処理を行った場合、得られた合成石英ガラスの光学的特性、特に面内の透過率の均一性が損なわれることがしばしばあった。このような面内の透過率の均一性が損なわれた合成石英ガラスを露光装置用の部材として組み込んだ場合、露光装置の結像性能が極端に低下してしまうため望ましくない。

【 0 0 1 2 】

また、② 合成石英ガラスの高温での成形では、その温度条件(1400～1600℃程度)によっては結晶化が起こる。そのため、処理後の合成石英ガラスの表面は、処理温度によっては表面に凹凸が生じたり、失透が起こったりして、そこから亀裂が生じることもあった。

【 0 0 1 3 】

さらには、③ 処理中の合成石英ガラス内の温度が必ずしも一定になっておらず、特に屈折率を変化させる成分を導入した合成石英ガラスの場合、濃度むらを

起こして光学的特性を著しく低下させる場合もあった。

【 0 0 1 4 】

そこで、この発明は、四塩化ケイ素、シラン、有機ケイ素等のケイ素化合物を原料として製造される合成石英ガラス、又は、Ge, Ti, B, F, Al等の屈折率を変化させる成分を添加した合成石英ガラスを加熱押圧成形して、レチクル（フォトマスク）基板や結像光学系のレンズ材料等に適する合成石英ガラスを、透過率の均一性、結晶化の抑制、濃度むらの抑制を図る合成石英ガラスの成形方法及び合成石英ガラスを提供することを課題としている。

【 0 0 1 5 】

【課題を解決するための手段】

かかる課題を達成するために、本発明者らは鋭意研究を行った結果、処理を行う際に用いるグラファイト製成形容器、カーボン繊維から成る板状のフェルト材の材質及び純度を考慮することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【 0 0 1 6 】

すなわち、請求項1に記載の発明は、グラファイト製成形容器内に合成石英バルクを収容し、高温条件のもとで、押圧部材により前記合成石英バルクを押圧して、前記グラファイト製成形容器と前記押圧部材とで形成される空間形状に適合した形状の合成石英ガラスを成形する方法において、前記合成石英バルクに面している前記グラファイト製成形容器の内面及び前記押圧部材の前記合成石英バルクに相對している面に、応力を緩和しかつ前記合成石英バルクの変質を抑えるためのカーボン繊維からなる板状のフェルト材を用い、前記グラファイト製成形容器及び前記フェルト材には、純化处理したものをを用いた合成石英ガラスの成形方法としたことを特徴とする。

【 0 0 1 7 】

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の合成石英ガラスの成形方法において、前記グラファイト製成形容器及び前記フェルト材には、灰分が10ppm以下のものをを用いたことを特徴とする。

【 0 0 1 8 】

請求項 3 に記載の発明は、請求項 1 又は 2 に記載の合成石英ガラスの成形方法において、前記グラファイト製成形容器の表面に β -SiC をコーティングすることを特徴とする。

【 0 0 1 9 】

請求項 4 に記載の発明は、請求項 1 乃至 3 の何れか一つに記載の合成石英ガラスの成形方法において、前記グラファイト製成形容器の開孔率が 1 0 % 以下であることを特徴とする。

【 0 0 2 0 】

請求項 5 に記載の発明は、請求項 1 乃至 4 の何れか一つに記載の合成石英ガラスの成形方法において、成形時の雰囲気が大気圧以上の不活性ガス雰囲気中であることを特徴とする。

【 0 0 2 1 】

請求項 6 に記載の発明は、請求項 1 乃至 5 の何れか一つに記載の合成石英ガラスの成形法において、成形時の処理温度が 1 7 5 0 °C ~ 1 8 5 0 °C で、処理時間が 1 0 分 ~ 6 0 分であることを特徴とする。

【 0 0 2 2 】

請求項 7 に記載の発明は、請求項 1 乃至 6 の何れか一つに記載の合成石英ガラスの成形方法により得られた合成石英ガラスであって、2 5 0 n m 以下の波長領域でその部材中の光を透過させる軸と垂直方向の透過率の変動幅が部材の厚さ 1 c m 当たり ± 1 % 以内で、紫外光 ~ 真空紫外光露光装置用であることを特徴とする。

【 0 0 2 3 】

請求項 8 に記載の発明は、請求項 1 乃至 7 の何れか一つに記載の合成石英ガラスの成形方法により得られた合成石英ガラスであって、1 5 7 . 6 n m の波長でその部材中の光を透過させる軸と垂直方向の透過率の変動幅が部材の厚さ 1 / 4 インチ当たり $\pm 0 . 5$ % 以内で、真空紫外光露光装置用であることを特徴とする。

【 0 0 2 4 】

請求項 9 に記載の発明は、請求項 8 に記載の合成石英ガラスにおいて、その部

材中にフッ素が含有され、かつOH基が1ppm以下で、真空紫外光露光装置用であることを特徴とする。

【0025】

請求項10に記載の発明は、請求項7乃至9の何れか一つに記載の合成石英ガラスにおいて、その部材中に含有される金属不純物量が総量で50ppb以下で、紫外光～真空紫外光露光装置用であることを特徴とする。

【0026】

請求項11に記載の発明は、請求項8乃至10の何れか一つに記載の合成石英ガラスにおいて、その部材中に含有されるフッ素濃度のふれ幅が0.5wt.%以下で、紫外光～真空紫外光露光装置用であることを特徴とする。

【0027】

請求項12に記載の発明は、請求項7乃至11の何れか一つに記載の合成石英ガラスが、露光装置用レンズ部材あるいはフォトマスク部材で、紫外光～真空紫外光露光装置用であることを特徴とする。

【0028】

【発明の実施の形態】

以下、この発明の実施の形態に基づいて、本発明の合成石英ガラスの成形方法について説明する。

【0029】

図1及び図2は、この発明の実施の形態を示す図である。

【0030】

まず構成を説明すると、この発明の実施の形態の合成石英ガラス成形装置は、主としてグラファイト製成形容器10と、「押圧部材」としての重石40と、フェルト材30A、30B、30Cと、電気炉20とを有している。

【0031】

グラファイト製成形容器10は、グラファイト製の筒体11の上面と下面に天板12及び底板14がはめ込まれた中空構造に形成され、この内部に合成石英バルク50を収納してこれを押圧成型するためのものである。グラファイト製成形容器10の形状は、押圧成形後の合成石英バルク50（合成石英ガラス）の形状

に応じて選択される。例えば、円形であってもよく、矩形であってもよい。

【 0 0 3 2 】

このグラファイト製成形容器 1 0 は、純化处理されることにより灰分が 1 0 p p m 以下のものが用いられていると共に、表面に β -S i C がコーティングされている。純化处理の方法としては、例えば、① 真空状態で 2 0 0 0 ° C 程度まで加熱して圧力差により処理し、これを繰り返す方法、又、② 高温にして塩化水素雰囲気内で処理する方法等がある。また、このグラファイト製成形容器 1 0 の開孔率が 1 0 % 以下に設定されている。

【 0 0 3 3 】

一方、その底板 1 4 上には、フェルト材 3 0 B が敷設され、このフェルト材 3 0 B 上には、合成石英バルク 5 0 が載置されるようになっている。

【 0 0 3 4 】

そして、この合成石英バルク 5 0 の上側には、通気性を有するフェルト材 3 0 A を介して重石 4 0 が配設されると共に、筒体 1 1 の下部側に内面には、通気性を有するフェルト材 3 0 C が配置されている。

【 0 0 3 5 】

そのフェルト材 3 0 A 及び 3 0 B の形状及び大きさは、グラファイト製成形容器 1 0 の形状に応じて適宜選択される。また、フェルト材 3 0 C は、リング形状の断面を有する連続環状体であり、そのリング形状は、グラファイト製成形容器 1 0 の筒体 1 1 の内側面の断面形状に応じて適宜選択される。また、フェルト材 3 0 C の内側面の断面形状は、押圧成形後の合成石英バルク 5 0 (合成石英ガラス) の形状に応じて選択される。更に、フェルト材 3 0 C の幅 (図 1 の W 3 0 C 参照) は、成形後の合成石英バルク 5 0 (合成石英ガラス) の厚み (図 2 の T 5 0 参照) 以下に予め設定されている。

【 0 0 3 6 】

そして、それらフェルト材 3 0 A、3 0 B、3 0 C の構成材料は、高温でも十分な弾性と気孔率 (通気性) を有し、押圧成形の際に合成石英バルク 5 0 とグラファイト製成形容器 1 0 との間に生じる収縮の差による圧縮応力及び引張応力を十分に吸収できる媒体として機能する材料 (応力を緩和しかつ合成石英バルク 5

0の変質を抑えるための材料)であるカーボン繊維から板状に形成されている。このカーボン繊維から成る板状のフェルト材30A、30B、30Cは耐熱性の点で最適である。

【0037】

また、フェルト材30A、30B、30Cは、かさ密度が $0.05 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$ の範囲内であり、それぞれの厚みが $1 \sim 30 \text{ mm}$ の範囲内のものが使用される。更に、厚さ調整の為、2枚以上のフェルト材を重ねて使用することも可能である。

【0038】

さらに、それらフェルト材30A、30B、30Cには、灰分が 10 ppm 以下のものが用いられている。

【0039】

さらにまた、前記重石40は、例えば、カーボングラファイト、セラミックス等を構成材料として短円柱形状に形成され、合成石英バルク50を高温のもとで押圧することにより、この合成石英バルク50をグラファイト製成型容器10及び重石40により形成される空間形状に適合した形状に成形するようになっている。

【0040】

一方、電気炉20は、ヒータ22と、このヒータ22の出力を制御する温度制御部24とを備えていると共に、内部に不活性ガスを押圧して導入できる構造になっている。更に、電気炉20は、回転可能な設置台(図示せず)を備えており、この設置台の上に設置されるグラファイト製成型容器10を回転させることができるように構成されている。

【0041】

ここで、成形時の合成石英バルク50に対して設置台の回転が及ぼす影響を良好にするために、設置台上にグラファイト製成型容器10を設置する時に設置台の回転軸AXが合成石英バルク50の重心を通過するようにすることが望ましい。

【0042】

また、温度制御部 2 4 は、合成石英バルク 5 0 の押圧成形を行う際に、電気炉 2 0 内を所望の温度範囲に保つためのものであり、電気炉 2 0 内の温度をモニタしてヒータ 2 2 の出力を制御するようになっている。また、温度制御部 2 4 は、押圧成形を行う時間を所望の時間範囲に制御するプログラムを自由に設定できる機能を備えている。

【 0 0 4 3 】

以下に、図 1 及び図 2 等に基づいて本発明の合成石英ガラスの成形方法の一例を説明する。

【 0 0 4 4 】

まず、直接法或いは V A D 法により合成石英ガラスインゴットを製造し、更に、これを切り出して所定の大きさと形状とを有する合成石英バルク 5 0 とする。次に、図 1 に示すように、その合成石英バルク 5 0 を底板 1 4 をはめ込んだグラファイト製成形容器 1 0 内に設置する。ここで、グラファイト製成形容器 1 0 内に合成石英バルク 5 0 を配置する際には、通気性を有するフェルト材 3 0 B、3 0 C が図 1 に示すように配置される。

【 0 0 4 5 】

グラファイト製成形容器 1 0 内に収納された合成石英バルク 5 0 の上にフェルト材 3 0 A を介して重石 4 0 を乗せる。そして、天板 1 2 をはめ込み、次に、図 1 に示すようにグラファイト製成形容器 1 0 を電気炉 2 0 内に設置する。

【 0 0 4 6 】

次いで、電気炉 2 0 内に大気圧以上に加圧した不活性ガスを導入して、この電気炉 2 0 内を押圧した不活性ガスで置換する。これにより、合成石英バルク 5 0 とグラファイト製成形容器 1 0 とが反応して炭化ケイ素が形成される不具合をより効果的に防止できる。ここで、使用される不活性ガスは特に限定されるものではなく、押圧成形の温度条件において合成石英バルク 5 0、グラファイト製成形容器 1 0、及び通気性を有するフェルト材 3 0 A、3 0 B、3 0 C と反応しないガスが適宜選択される。例えば、N 2、A r、H e、H 2 が使用される。また、不活性ガスの電気炉 2 0 内における分圧は 0. 0 5 ~ 1. 0 M P a であることが好ましい。不活性ガスの電気炉 2 0 内における分圧が、0. 0 5 M P a 未満であ

ると、合成石英ガラスが揮発し易くなり合成石英バルク 5 0 内に気泡が発生する不具合を招く傾向が大きくなり、一方、不活性ガスの電気炉 2 0 内における分圧が、1. 0 MP a を超えると、合成石英バルク 5 0 やグラファイト製成形容器 1 0 等が破損する不具合を招く傾向が大きくなる。

【 0 0 4 7 】

次に、電気炉 2 0 を作動させ、合成石英バルク 5 0 の成形を行う。ここで、成形の昇温、保温、降温の工程は予め電気炉 2 0 の制御部 2 4 に設定した所定のプログラムのもとに行う。ここでは、成形時の処理温度が 1 7 5 0 ℃ ~ 1 8 5 0 ℃ で、処理時間が 1 0 分 ~ 6 0 分とする。このようにすることにより合成石英バルク 5 0 とグラファイト製成形容器 1 0 の構成材料が反応してしまう不具合の発生をより効果的に防止できる。また、合成石英バルクの結晶化をより効果的に抑制することもできる。そして、成形後の合成石英ガラスに生じる表面の凹凸及び亀裂の発生を防止することができる。更に、このような温度とその保持時間の範囲内で加圧成形を行うことにより、合成石英バルク 5 0 内部で発生する気泡の量を十分に抑制することもできる。

【 0 0 4 8 】

また、成形を行う際の昇温時、保温時、降温時のいずれの工程においてもグラファイト製成形容器 1 0 の回転を行う。

【 0 0 4 9 】

合成石英バルク 5 0 は、電気炉 2 0 内において自重及び重石 4 0 の重量により熱変形を起こし、グラファイト製成形容器 1 0 内のフェルト材 3 0 A、3 0 B、3 0 C によって決められる形状に応じて成形される（図 2 参照）。

【 0 0 5 0 】

かかる押圧成形の際に合成石英バルク 5 0 の内部に発生する気泡は、合成石英バルク 5 0 とグラファイト製成形容器 1 0 の間に挿入されている通気性を有するフェルト材 3 0 A ~ 3 0 C により、合成石英バルク 5 0 の外部に速やかに逸散させられる。そのため、成形後の合成石英バルク 5 0（合成石英ガラス）の内部に残存する気泡の量は十分に抑制される。また、通気性を有するフェルト材 3 0 A ~ 3 0 C は、合成石英バルク 5 0 とグラファイト製成形容器 1 0 との間に生じる

圧縮応力及び引張応力の吸収媒体として機能するので、押圧成形後の冷却過程で両者間に生じる応力の発生を十分に抑制する。そのため、成形後の合成石英バルク 5 0 (合成石英ガラス) とグラファイト製成形容器 1 0 にはひび割れや破損が生じない。

【 0 0 5 1 】

さらに、特に真空紫外領域での透過率に悪影響を及ぼす要因としては、金属不純物の中でもアルカリ金属が挙げられるが、上述のように、グラファイト製成形容器 1 0 及びフェルト材 3 0 A, 3 0 B, 3 0 C に、灰分 1 0 p p m 以下になるまで純化処理を行ったものを使用することで、合成石英ガラス内部への金属不純物の拡散を抑えることができる。

【 0 0 5 2 】

さらにまた、グラファイト製成形容器 1 0 の表面に β -SiC 皮膜をコーティングすることは、グラファイト製成形容器 1 0 からの不純物の拡散をより抑えることが可能になり、面内透過率の均一性が損なわれるのを抑制できる。ここで、グラファイト製成形容器 1 0 の表面にコーティングする皮膜は α -SiC ではなく β -SiC であることが望ましい。 α -SiC 皮膜であると、結晶の粒度が細かく粒界が多くなるため、不純物に対する効果は非常に小さくなってしまう。

【 0 0 5 3 】

また、グラファイトよりも熱伝導率の高い β -SiC をグラファイト製成形容器 1 0 の表面にコーティングすることにより、より効果的に熱伝導がなされ、被成形物品 (合成石英ガラス) の温度均一性がとり易くなり、結晶化が起こり難く、処理後の合成石英ガラスの表面への凹凸の発生、失透の発生、亀裂の発生等を抑制できる。

【 0 0 5 4 】

しかも、 β -SiC をコーティングすると、例えば合成石英ガラス内部から放出されたフッ素がグラファイト製成形容器 1 0 の微少な孔から拡散してしまうのを抑えることができ、その結果、合成石英ガラス内部での濃度分布が付きづらくなり、光学的特性も悪化しないという利点もある。

【 0 0 5 5 】

このようにして成形された合成石英ガラスは、250 nm以下の波長領域でその部材中の光を透過させる軸と垂直方向の透過率の変動幅が部材の厚さ1 cm当たり±1%以内とされることにより、紫外光～真空紫外光露光装置用とされる。

【0056】

あるいは、合成石英ガラスが、157.6 nmの波長でその部材中の光を透過させる軸と垂直方向の透過率の変動幅が部材の厚さ1/4インチ当たり±0.5%以内とされると共に、その部材中にフッ素が含有され、かつOH基が1 ppm以下とされることにより、真空紫外光露光装置用とされている。

【0057】

また、そのようにして成形された合成石英ガラスは、その部材中に含有される金属不純物量が総量で50 ppb以下とされることにより、紫外光～真空紫外光露光装置用とされている。

【0058】

さらに、合成石英ガラスは、その部材中に含有されるフッ素濃度のふれ幅が0.5 wt.%以下とされることにより、紫外光～真空紫外光露光装置用とされている。

【0059】

そして、それら合成石英ガラスが、紫外光～真空紫外露光装置用のレンズ部材あるいはフォトマスク部材とされている。

【0060】

以下、表1に示す、実施例等を用いて本発明の合成石英ガラスの成形方法について詳細に説明する。なお、便宜上、以下の説明においては、図1に示した構成要素と同一又は相当する部分については同一の符号を付すことにする。

【表 1】

実施例	坩堝形状	灰分 (ppm)	コーティング	開孔率 (%)	雰囲気	圧力 (MPa)	温度 (°C)	保持時間 (min)	処理前形状	処理後形状	透過率変動幅 (<250nm)	透過率変動幅 (@157.6nm)	フッ素濃度 (wt.%)	OH基濃度 (ppm)	金属不純物量 (ppb)	フッ素濃度振れ幅 (wt.%)
実施例1	φ220	<10	○	5	N2	0.6	1800	30	φ70xt200	φ220xt20	<±1.0	<±0.5	2.5	<1	<50	<0.5
実施例2	φ220	<10	○	8	N2	0.6	1775	60	φ70xt200	φ220xt20	<±1.0	<±0.5	2.5	<1	<50	<0.5
実施例3	□160	<10	○	7	N2	0.6	1800	30	φ70xt200	□160xt25	<±1.0	<±0.5	1.5	<1	<50	<0.5
実施例4	□160	<10	○	3	N2	0.6	1775	60	φ70xt200	□160xt25	<±1.0	<±0.5	2.5	<1	<50	<0.5
実施例5	φ220	<10	x	15	N2	0.6	1820	30	φ70xt200	φ220xt20	<±1.0	<±0.5	2.5	<1	<50	<0.5
実施例6	φ220	<10	○	15	N2	0.6	1750	60	φ70xt200	φ220xt20	<±1.0	<±0.5	2.5	<1	<50	<0.5
実施例7	□160	<10	x	7	N2	0.6	1775	60	φ70xt200	□160xt25	<±1.0	<±0.5	2.0	<1	<50	<0.5
実施例8	□160	<10	○	3	N2	0.6	1800	30	φ70xt200	□160xt25	<±1.0	<±0.5	2.0	<1	<50	<0.5
実施例9	φ220	<10	○	5	N2	0.6	1750	60	φ70xt200	φ220xt20	<±1.0	---	---	900	<50	---
実施例10	□160	<10	○	7	N2	0.6	1775	60	φ70xt200	□160xt25	<±1.0	---	---	1200	<50	---
比較例1	φ220	15	x	8	N2	0.6	1825	30	φ70xt200	φ220xt20	<±1.5	<±2.0	2.5	<1	100	<1.5
比較例2	φ220	15	x	15	N2	0.6	1775	60	φ70xt200	φ220xt20	<±1.5	<±2.0	2.0	<1	100	<1.0

【 0 0 6 1 】

〔実施例 1〕

この実施例 1 は、グラファイト製成形容器 1 0 の坩堝形状が $\phi 220$ mm の円筒形状を呈すると共に、このグラファイト製成形容器 1 0 は灰分 1 0 p p m 以下のものを使用した。また、このグラファイト製成形容器 1 0 には、表面に β -S i C がコーティングされ、開孔率が 1 0 % 以下の 5 % とされている。

【 0 0 6 2 】

また、そのグラファイト製成形容器 1 0 内には、カーボン繊維のフェルト材（日本カーボン株式会社製、商品名「カーボロンフェルト」、「カーボロン」は登録商標）3 0 A、3 0 B、3 0 C が図 1 と同様にそれぞれ配置されている。このフェルト材 3 0 A、3 0 B、3 0 C は灰分 1 0 p p m より小さいものを使用した。

【 0 0 6 3 】

そして、図 1 と同様の状態で円筒型の合成石英バルク 5 0 をグラファイト製成形容器 1 0 内に収納した。その後、カーボン繊維製のフェルト材 3 0 A とグラファイト製の重石 4 0 を載置し、更にグラファイト製成形容器 1 0 に天板 1 2 をはめ込んだ。次に、円筒形の合成石英バルク 5 0 を収納したグラファイト製成形容器 1 0 を、図 1 と同様の状態で電気炉 2 0 内の回転可能な設置台に設置した。

【 0 0 6 4 】

次に、電気炉 2 0 内に不活性ガスとして N_2 (0.6 MP a) を導入して電気炉 2 0 内の空気を N_2 で置換した。その後、電気炉 2 0 内の設置台を回転速度を 1 r p m に保持して回転させながら、昇温速度を $10^\circ C / m i n$ として温度が $1800^\circ C$ に到達するまで電気炉 2 0 内を加熱した。電気炉 2 0 内が $1800^\circ C$ に到達した後、この温度で 3 0 分保持し、グラファイト製成形容器 1 0 内の合成石英バルク 5 0 を処理圧力が 0.6 MP a で押圧成形を行った。3 0 分経過後、降温速度を $4^\circ C / m i n$ として室温にまで冷却した。冷却後、グラファイト製成形容器 1 0 内より押圧成形を施した円柱状の合成石英ガラスを取り出した。

【 0 0 6 5 】

この合成石英バルク 5 0 の処理前の形状は直径が 7 0 mm、高さが 2 0 0 mm

であり、処理後の合成石英ガラスの形状は直径が220mm、高さが20mmであった。

【0066】

このようにして成形された合成石英ガラスは、250nm以下の波長領域でその部材中の光を透過させる軸と垂直方向の透過率の変動幅が部材の厚さ1cm当たり±1%以内であった。また、157.6nmの波長でその部材中の光を透過させる軸と垂直方向の透過率の変動幅が部材の厚さ1/4インチ当たり±0.5%以内であった。

【0067】

さらに、その合成石英ガラスは、その部材中に2.5wt.%のフッ素が含有され、かつOH基の濃度が1ppm未満であると共に、その部材中に含有される金属不純物量が総量で50ppb未満である。

【0068】

さらにまた、その合成石英ガラスは、その部材中に含有されるフッ素濃度のふれ幅が0.5wt.%以下である。

【0069】

[実施例2]

この実施例2は、グラファイト製成形容器10の開孔率を8%、処理温度を1775℃、保持時間を60分とした以外は実施例1と同様にして押圧成形を施して合成石英ガラスを得た。

【0070】

得られた合成石英ガラスは、処理後の形状、透過率の変動幅(%)、フッ素濃度(wt.%)、OH基濃度(ppm)、金属不純物量(ppb)、フッ素濃度のふれ幅(wt.%)が実施例1と同様の値であった。

【0071】

[実施例3]

この実施例3は、グラファイト製成形容器10の坩堝形状を口160mm、グラファイト製成形容器10の開孔率を7%とした以外は実施例1と同様にして押圧成形を施して合成石英ガラスを得た。

【 0 0 7 2 】

得られた合成石英ガラスは、処理後の形状が正方形の一辺が 1 6 0 m m、高さが 2 5 m m の直方体、フッ素濃度が 1 . 5 w t . % であった。それ以外の、透過率の変動幅 (%)、O H 基濃度 (p p m)、金属不純物量 (p p b)、フッ素濃度のふれ幅 (w t . %) は実施例 1 と同様の値であった。

【 0 0 7 3 】

[実施例 4]

この実施例 4 は、グラファイト製成形容器 1 0 の坩堝形状を口 1 6 0 m m、グラファイト製成形容器 1 0 の開孔率を 3 %、保持温度を 1 7 7 5 ° C、保持時間を 6 0 分とした以外は実施例 1 と同様にして押圧成形を施して合成石英ガラスを得た。

【 0 0 7 4 】

得られた合成石英ガラスは、処理後の形状が正方形の一辺が 1 6 0 m m、高さが 2 5 m m の直方体であり、それ以外のフッ素濃度 (w t . %)、透過率の変動幅 (%)、O H 基濃度 (p p m)、金属不純物量 (p p b)、フッ素濃度のふれ幅 (w t . %) は実施例 1 と同様の値であった。

【 0 0 7 5 】

[実施例 5]

この実施例 5 は、グラファイト製成形容器 1 0 の表面に β -S i C をコーティングせず、グラファイト製成形容器 1 0 の開孔率を 1 5 %、処理温度を 1 8 2 0 ° C とした以外は実施例 1 と同様にして押圧成形を施して合成石英ガラスを得た。

【 0 0 7 6 】

得られた合成石英ガラスは、処理後の形状、透過率の変動幅 (%)、フッ素濃度 (w t . %)、O H 基濃度 (p p m)、金属不純物量 (p p b)、フッ素濃度のふれ幅 (w t . %) が実施例 1 と同様の値であった。

【 0 0 7 7 】

[実施例 6]

この実施例 6 は、グラファイト製成形容器 1 0 の開孔率を 1 5 %、処理温度を

1750℃、保持時間を60分とした以外は実施例1と同様にして押圧成形を施して合成石英ガラスを得た。

【0078】

得られた合成石英ガラスは、処理後の形状、透過率の変動幅(%)、フッ素濃度(wt.%)、OH基濃度(ppm)、金属不純物量(ppb)、フッ素濃度のふれ幅(wt.%)が実施例1と同様の値であった。

【0079】

[実施例7]

この実施例7は、グラファイト製成形容器10の坩堝形状を口160mm、グラファイト製成形容器10の表面にβ-SiCをコーティングせず、グラファイト製成形容器10の開孔率を7%、処理温度を1775℃、保持時間を60分とした以外は実施例1と同様にして押圧成形を施して合成石英ガラスを得た。

【0080】

得られた合成石英ガラスは、処理後の形状が正方形の一辺が160mm、高さが25mmの直方体、フッ素濃度が2.0wt.%であった。それ以外の、透過率の変動幅(%)、OH基濃度(ppm)、金属不純物量(ppb)、フッ素濃度のふれ幅(wt.%)は実施例1と同様の値であった。

【0081】

[実施例8]

この実施例8は、グラファイト製成形容器10の坩堝形状を口160mm、グラファイト製成形容器10の開孔率を3%とした以外は実施例1と同様にして押圧成形を施して合成石英ガラスを得た。

【0082】

得られた合成石英ガラスは、処理後の形状が正方形の一辺が160mm、高さが25mmの直方体、フッ素濃度が2.0wt.%であった。それ以外の、透過率の変動幅(%)、OH基濃度(ppm)、金属不純物量(ppb)、フッ素濃度のふれ幅(wt.%)は実施例1と同様の値であった。

【0083】

[実施例9]

この実施例 9 は、処理温度を 1 7 5 0 ℃、保持時間を 6 0 分とした以外は実施例 1 と同様にして押圧成形を施して合成石英ガラスを得た。

【 0 0 8 4 】

この合成石英バルク 5 0 の処理前の形状は直径が 7 0 m m、高さが 2 0 0 m m の円柱形状であり、処理後の合成石英ガラスの形状は直径が 2 2 0 m m、高さが 2 0 m m の円柱形状であった。

【 0 0 8 5 】

このようにして成形された合成石英ガラスは、2 5 0 n m 以下の波長領域でその部材中の光を透過させる軸と垂直方向の透過率の変動幅が部材の厚さ 1 c m 当たり ± 1 % 以内であった。

【 0 0 8 6 】

また、その合成石英ガラスは、O H 基の濃度が 9 0 0 p p m であると共に、その部材中に含有される金属不純物量が総量で 5 0 p p b 未満である。

【 0 0 8 7 】

[実施例 1 0]

この実施例 1 0 は、グラファイト製成形容器 1 0 の坩堝形状を口 1 6 0 m m、グラファイト製成形容器 1 0 の開孔率を 7 %、処理温度を 1 7 5 5 ℃、保持時間を 6 0 分とした以外は実施例 1 と同様にして押圧成形を施して合成石英ガラスを得た。

【 0 0 8 8 】

この合成石英バルク 5 0 の処理前の形状は直径が 7 0 m m、高さが 2 0 0 m m の円柱形状であり、処理後の合成石英ガラスの形状は正方形の一辺が 1 6 0 m m、高さが 2 5 m m の直方体であった。

【 0 0 8 9 】

このようにして成形された合成石英ガラスは、2 5 0 n m 以下の波長領域でその部材中の光を透過させる軸と垂直方向の透過率の変動幅が部材の厚さ 1 c m 当たり ± 1 % 以内であった。

【 0 0 9 0 】

また、その合成石英ガラスは、O H 基の濃度が 1 2 0 0 p p m であると共に、

その部材中に含有される金属不純物量が総量で 5 0 p p b 未満である。

【 0 0 9 1 】

[比較例 1]

これは、本発明のように灰分を 1 0 p p m 以下とせず、1 5 p p m とし、グラファイト製成形容器 1 0 の表面に β -S i C をコーティングせず、又、グラファイト製成形容器 1 0 の開孔率を 3 % とし、処理温度を 1 8 2 5 ° C とした。それ以外は、実施例 1 と同様に押圧成形を施して合成石英ガラスを得た。

【 0 0 9 2 】

このようにして成形された合成石英ガラスは、2 5 0 n m 以下の波長領域でその部材中の光を透過させる軸と垂直方向の透過率の変動幅が部材の厚さ 1 c m 当たり ± 1.5 % 以内であった。また、1 5 7. 6 n m の波長でその部材中の光を透過させる軸と垂直方向の透過率の変動幅が部材の厚さ 1 / 4 インチ当たり ± 2.0 % 以内であった。

【 0 0 9 3 】

さらに、その合成石英ガラスは、その部材中に含有される金属不純物量が多く総量で 1 0 0 p p b であった。

【 0 0 9 4 】

さらにまた、その合成石英ガラスは、その部材中に含有されるフッ素濃度のふれ幅が 1. 5 w t. % 以下であった。

【 0 0 9 5 】

他の値は実施例 1 と同様である。

【 0 0 9 6 】

[比較例 2]

これは、本発明のように灰分を 1 0 p p m 以下とせず、1 5 p p m とし、グラファイト製成形容器 1 0 の表面に β -S i C をコーティングせず、又、グラファイト製成形容器 1 0 の開孔率を 1 0 % より大きい 1 5 % とし、処理温度を 1 7 7 5 ° C、保持時間を 6 0 分とした。それ以外は、実施例 1 と同様に押圧成形を施して合成石英ガラスを得た。

【 0 0 9 7 】

このようにして成形された合成石英ガラスは、250 nm以下の波長領域でその部材中の光を透過させる軸と垂直方向の透過率の変動幅が部材の厚さ1 cm当たり±1.5%以内であった。また、157.6 nmの波長でその部材中の光を透過させる軸と垂直方向の透過率の変動幅が部材の厚さ1/4インチ当たり±2.0%以内であった。

【0098】

さらに、フッ素濃度が2.0 wt. %、その部材中に含有される金属不純物量が多く総量で100 ppbであった。

【0099】

さらにまた、その合成石英ガラスは、その部材中に含有されるフッ素濃度のふれ幅が1.0 wt. %以下であった。

【0100】

他の値は実施例1と同様である。

【0101】

<評価>

ここで、実施例1～10、比較例1, 2を比較する。

【0102】

まず、灰分が10 ppmより大きく、 β -SiCがコーティングされていない比較例1, 2は金属不純物量が実施例1～10より多くなっていることが分かる。従って、実施例1～10では、灰分10 ppm以下になるまで純化处理を行ったものを使用することで、合成石英ガラス内部への金属不純物の拡散を抑えることができるようになる。

【0103】

なお、グラファイト製成形容器10の表面に β -SiC皮膜をコーティングすることは、グラファイト製成形容器10からの不純物の拡散をより抑えることが可能になるため望ましいが、実施例5, 7のように灰分が10 ppm以下であれば必ずしも β -SiCをコーティングしなくても金属不純物量を少なくできることが分かる。

【0104】

また、比較例 1, 2 は、実施例 1 ~ 8 より透過率の変動幅及びフッ素濃度の振幅が大きいことが分かる。

【 0 1 0 5 】

なお、上記実施の形態では、「押圧部材」として重石 4 0 を設けたが、これに限らず、合成石英バルクを押圧して所定の形状に変形させるものであれば、他のものでも良く、例えば、HIP（高温等方圧プレス）、機械式プレスを用いてもよい。

【 0 1 0 6 】

【発明の効果】

以上説明してきたように、各請求項に記載の発明によれば、グラファイト製成形容器及びフェルト材には、純化处理して、灰分が低くなったものを用いることにより、合成石英ガラス内部への金属不純物の拡散を抑えることができ、面内透過率の均一性を確保することができると共に、結晶化を抑制でき、処理後の合成石英ガラスの表面への凹凸の発生、失透の発生及び亀裂の発生を抑制することができる。

【 0 1 0 7 】

請求項 2 に記載の発明によれば、グラファイト製成形容器及びフェルト材には、純化处理して灰分が 1 0 p p m 以下のものを用いることにより、より効果的に上記効果を得ることができる。

【 0 1 0 8 】

請求項 3 に記載の発明によれば、グラファイト製成形容器の表面に β -SiC をコーティングすることにより、グラファイト製成形容器からの不純物の拡散を抑えることができ、上記効果を得ることができる。また、グラファイト製成形容器の表面に β -SiC をコーティングすることにより、例えば合成石英ガラス内部から放出されたフッ素がグラファイト製成形容器の微少な孔から拡散してしまうのを抑えることができ、その結果、合成石英ガラス内部での濃度分布が付きづらくなり、光学的特性の悪化も抑制できる。

【 0 1 0 9 】

請求項 4 に記載の発明によれば、グラファイト製成形容器の開孔率を 1 0 % 以

下とすることにより、グラファイト製成形容器の微少な孔から拡散するのを抑えることができる。

【0110】

請求項5に記載の発明によれば、成形時の雰囲気は大気圧以上の不活性ガス雰囲気中とすることにより、合成石英バルクとグラファイト製成形容器とが反応して炭化ケイ素が形成される不具合をより効果的に防止できる。

【0111】

請求項6に記載の発明によれば、成形時の処理温度が1750℃～1850℃で、処理時間が10分～60分とすることにより、合成石英バルクとグラファイト製成形容器とが反応してしまう不具合の発生をより効果的に防止できる。

【0112】

従って、四塩化ケイ素、シラン、有機ケイ素等のケイ素化合物を原料として製造される合成石英ガラスや、更にはGe、Ti、B、F、Al等の屈折率を変化させる成分を添加した合成石英ガラスを押圧成形して、例えばレチクル基板や結像光学系等の光学部材に適した光学特性を有する合成石英ガラスを歩留まりよく製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

この発明の実施の形態を示す合成石英ガラス成形装置の模式断面図である。

【図2】

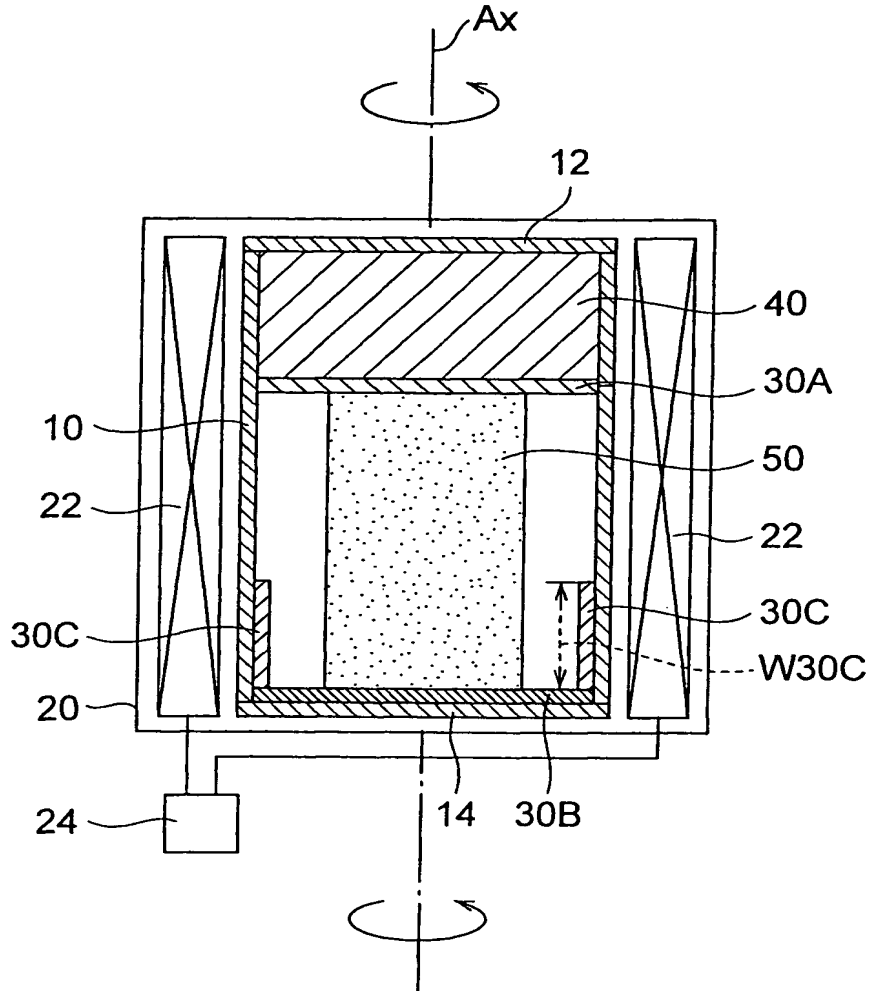
同実施の形態を示す合成石英ガラス成形装置を使用して合成石英バルクを押圧成形した状態の模式断面図である。

【符号の説明】

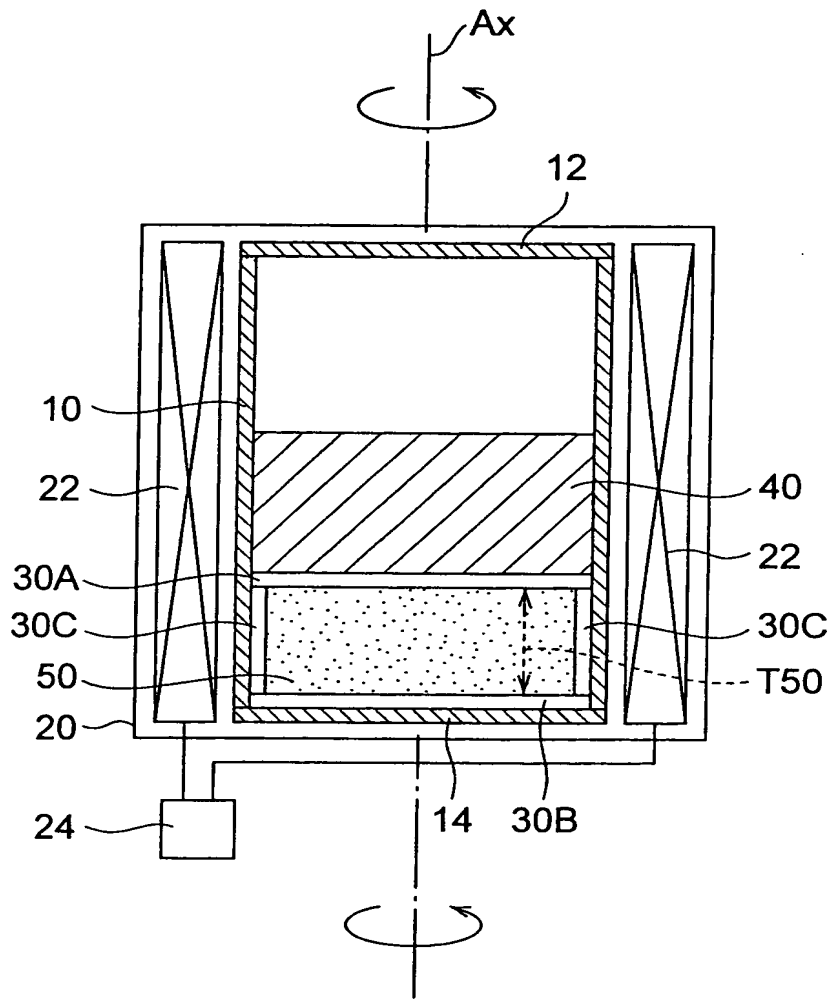
- 10 グラファイト製成形容器
- 20 電気炉
- 30A,30B,30C フェルト材
- 40 重石（押圧部材）
- 50 合成石英バルク

【書類名】 図面

【図 1】



【 図 2 】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 透過率の均一性、結晶化の抑制、濃度むらの抑制を図る合成石英ガラスの成形方法及び合成石英ガラスを提供する。

【解決手段】 グラファイト製成形容器 1 0 内に合成石英バルク 5 0 を収容し、高温条件のもとで、押圧部材としての重石 4 0 により、前記合成石英バルク 5 0 を押圧して、前記成形容器 1 0 と前記重石 4 0 で形成される空間形状に適合した形状の合成石英ガラスを成形する方法において、合成石英バルク 5 0 に面しているグラファイト製成形容器 1 0 の内面及び重石 4 0 の合成石英バルク 5 0 に相対している面に、応力を緩和しかつ合成石英バルク 5 0 の変質を抑えるためのカーボン繊維からなる板状のフェルト材 3 0 A, 3 0 B, 3 0 C を配置し、グラファイト製成形容器 1 0 及びフェルト材 3 0 A, 3 0 B, 3 0 C には、純化处理したものをを用いた。

【選択図】 図 1

特 2000-242639

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-242639
受付番号	50001022969
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成12年 8月11日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年 8月10日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000004112]

1. 変更年月日 1990年 8月29日
[変更理由] 新規登録
住所 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号
氏名 株式会社ニコン